

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-096285

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08J 3/20

C08J 5/00

(21)Application number : 2001-295915

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : KUMAZAWA SADANORI  
OOME HIROKAZU  
KUMAKI JIRO

(54) POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION, PRODUCTION METHOD THEREOF AND MOLDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polylactic acid resin composition forming a polylactic acid stereo complex having a high melting point, an efficient production method thereof and a molded article having good moldability.

SOLUTION: The polylactic acid resin composition is obtained by melting and mixing poly-L-lactic acid and poly-D-lactic acid, wherein a relationship between weight-average molecular weight Mw of poly-L-lactic acid and weight-average molecular weight Mw of poly-D-lactic acid satisfies the conditions:  $|Mw(A)-Mw(B)| \geq 50,000$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] the polylactic resin constituent which comes to carry out melting mixing of Polly L-lactic acid and the Polly D-lactic acid -- it is -- the relation between the weight average molecular weight Mw of said Polly L-lactic acid (A), and the weight average molecular weight Mw of said Polly D-lactic acid (B) --  $|Mw(A)-Mw(B)| \geq$  -- the polylactic resin constituent characterized by fulfilling the conditions of 50,000.

[Claim 2] About the weight average molecular weight Mw of said Polly L-lactic acid (A), and the weight average molecular weight Mw of said Polly D-lactic acid (B),  $Mw [ Mw (A)/Mw (B) \text{ or } ] (B)/Mw (A)$  is the polylactic resin constituent according to claim 1 characterized by a large value being three or more either.

[Claim 3] The polylactic resin constituent according to claim 1 or 2 characterized by the weight average molecular weight of a polylactic resin constituent being 100,000 or more.

[Claim 4] A polylactic resin constituent given in any 1 term of claims 1-3 characterized by one [ at least ] weight average molecular weight being 350,000 or less among said Polly L-lactic acid and said Polly D-lactic acid.

[Claim 5] The manufacture approach of a polylactic resin constituent given in any 1 term of claims 1-4 characterized by carrying out melting mixing after carrying out the dryblend of said Polly L-lactic acid and said Polly D-lactic acid beforehand.

[Claim 6] The manufacture approach of a polylactic resin constituent given in any 1 term of claims 1-4 characterized by remaining, while in addition mixing after carrying out melting of either said Polly L-lactic acid or said Polly D-lactic acid.

[Claim 7] Mold goods which come to fabricate the polylactic resin constituent of a publication in any 1 term of claims 1-4.

[Claim 8] Mold goods which come to fabricate the polylactic resin constituent obtained from the manufacture approach according to claim 5 or 6.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to mold goods with the good moldability which consists of the polylactic resin constituent which has high-melting, its efficient manufacture approach, and said polylactic resin constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Recently, from the standpoint of earth environmental protection, the biodegradability polymer decomposed by operation of the microorganism which exists underwater under natural environment attracts attention among soil, and various biodegradability polymers are developed. As a biodegradability polymer in which melting shaping is [ among these ] possible, the aliphatic series polyester which consists of aliphatic series dicarboxylic acid components, such as for example, polyhydroxy butyrate, the poly caprolactone and a succinic acid, and an adipic acid, and glycol components, such as ethylene glycol and butanediol, polylactic acid, etc. are known.

[0003] Especially polylactic acid has comparatively cheap cost also in these, and since the melting point also has about 170 degrees C and the outstanding thermal resistance, it is expected as a biodegradability polymer in which melting shaping is possible. Moreover, by recently, since the lactic acid which is a monomer comes to be cheaply manufactured by the bacterial coupling using a microorganism and polylactic acid can be further produced by low cost, the utilization as general purpose grade polymer has also come to be considered only as a biodegradability polymer.

[0004] Furthermore, by mixing Polly L-lactic acid (Following PLLA being called) and a Polly D-lactic acid (Following PDLA being called) in the state of a solution, it is known that polylactic acid stereo complex will be obtained and these are indicated by JP,63-241024,A and Macromolecules, 24, 5651 (1991), etc. And polylactic acid stereo complex shows high-melting and high crystallinity, and giving mold goods useful as fiber, a film, and resin mold goods is known.

[0005] In case polylactic acid stereo complex is used as mold goods, in order to attain the practical reinforcement as mold goods, it is desirable to use the polylactic acid stereo complex of the amount of macromolecules as much as possible.

[0006] However, in the polylactic acid stereo complex production approach in a solution condition, it is especially indicated for each molecular weight of PLLA and PDLA by Above Macromolecules, and 24 and 5651 (1991) from the combination of the 100,000 or more amount polylactic acid of macromolecules the amount of macromolecules and that polylactic acid stereo complex is hard to be obtained. both [ namely, ] PLLA and PDLA -- although -- in order to obtain polylactic acid stereo complex from the combination which is the amount of macromolecules, when mixing in the state of a solution, the mixed solution needed to be held over the long period of time, about [ that a problem is in productivity since the stroke which volatilizes a solvent further is also needed ], and a production process became complicated, and there was a problem of leading to a cost rise.

[0007] Moreover, in the polylactic acid stereo complex production approach by solution mixing, it is indicated by above-mentioned JP,63-241024,A and Above Macromolecules, and 24 and 5651 (1991) from the combination from which each molecular weight of PLLA and PDLA differs that polylactic acid stereo complex is obtained.

[0008] Furthermore, it is indicated by Above Macromolecules, and 24 and 5651 (1991) that there is that [ no ] in which the polylactic acid stereo complex from combination whose either is the amount of macromolecules, and whose another side is low molecular weight as a combination of PLLA and PDLA is easy to be obtained, the polylactic acid stereo complex where the ratio of the molecular weight of PLLA and PDLA is perfect especially from 45 or more combination is obtained, and PLLA or PDLA remains as a respectively independent crystal.

[0009] However, although polylactic acid stereo complex is obtained from 13 or less combination, the ratio of molecular weight will not have resulted, by the time it obtains the polylactic acid stereo complex which has high-melting [ perfect ], since a part remains as a crystal with respectively independent PLLA or PDLA.

[0010] Moreover, in the approach of the conventional technique mentioned above, since each was mixing in the solution condition, the solvent needed to be volatilized after mixing, the production process became complicated and there was also a problem of leading to a cost rise.

[0011]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention is attained as a result of considering solution of the trouble in the conventional technique mentioned above as a technical problem, and is made into the object is to offer mold goods with the good moldability which consists of the polylactic resin constituent which forms the polylactic acid stereo complex which has high-melting, its efficient manufacture approach, and said polylactic resin constituent.

[0012]

[Means for Solving the Problem] this invention persons result in a header and this invention that the polylactic resin constituent with which it is the polylactic resin constituent which comes to carry out melting mixing of Polly L-lactic acid and the Polly D-lactic acid, and the relation between the weight average molecular weight Mw of Polly L-lactic acid (A) and the weight average molecular weight Mw of a Polly D-lactic acid (B) fills specific conditions forms easily the polylactic acid stereo complex which has high-melting, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned object should be attained.

[0013] namely, the polylactic resin constituent with which the polylactic resin constituent of this invention comes to carry out melting mixing of Polly L-lactic acid and the Polly D-lactic acid -- it is -- the relation between the weight average molecular weight Mw of said Polly L-lactic acid (A), and the weight average molecular weight Mw of said Polly D-lactic acid (B) --  $|Mw(A)-Mw(B)| \geq$  -- it is characterized by fulfilling the conditions of 50,000.

[0014] In addition, it sets to the polylactic resin constituent of this invention. About the weight average molecular weight Mw of said Polly L-lactic acid (A), and the weight average molecular weight Mw of said Polly D-lactic acid (B), Mw [ Mw (A)/Mw (B) or ]

(B)/Mw (A) either A large value is three or more, It is mentioned as desirable conditions each of that one [ at least ] weight average molecular weight is 350,000 or less among that the weight average molecular weight of a polylactic resin constituent is 100,000 or more, and said Polly L-lactic acid above and a Polly D-lactic acid.

[0015] Moreover, after the manufacture approach of the polylactic resin constituent of this invention carries out melting mixing after carrying out the dryblend of said Polly L-lactic acid and said Polly D-lactic acid beforehand, or it carries out melting of either said Polly L-lactic acid or said Polly D-lactic acid, it is characterized by remaining, while in addition mixing.

[0016] Furthermore, it is characterized by the mold goods of this invention coming to fabricate the polylactic resin constituent obtained from the above-mentioned polylactic resin constituent or the above-mentioned manufacture approach.

[0017]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0018] The polylactic resin constituent of this invention is a polylactic resin constituent which comes to carry out melting mixing of Polly L-lactic acid and the Polly D-lactic acid.

[0019] this invention -- setting -- the relation between the weight average molecular weight Mw of Polly L-lactic acid (A), and the weight average molecular weight Mw of a Polly D-lactic acid (B) --  $|Mw(A)-Mw(B)| \geq$  -- it is what fulfills the conditions of 50,000 - - desirable -- especially --  $|Mw(A)-Mw(B)| \geq$  -- it is desirable that it is especially what fulfills the conditions of 100,000.  $|Mw(A)-Mw(B)| < -$  since high-melting polylactic acid stereo complex becomes is it hard to be formed to be the conditions of 50,000, it is not desirable.

[0020] In this invention, about the weight average molecular weight Mw of Polly L-lactic acid (A), and the weight average molecular weight Mw of a Polly D-lactic acid (B), it is desirable that any of Mw [ Mw (A)/Mw (B) or ] (B)/Mw (A) or a large value is three or more, and it is more desirable that it is further four or more. The inclination as for which the amount of macromolecules and high-melting polylactic acid stereo complex become is it hard to be formed that any of Mw [ Mw (A)/Mw (B) or ] (B)/Mw (A) or a large value is less than three is produced.

[0021] In this invention, although especially the weight average molecular weight of a polylactic resin constituent is not limited, it is desirable that it is 100,000 or more at the point that the polylactic acid stereo complex which has good machine physical properties is obtained. Especially, it is more desirable that it is [ or more 100,000 ] 1,200,000 or less in respect of a moldability and machine physical properties.

[0022] In this invention, it is desirable that one [ at least ] weight average molecular weight is 350,000 or less among Polly L-lactic acid and a Polly D-lactic acid, and it is more desirable that it is further 300,000 or less. if one [ at least ] weight average molecular weight exceeds 350,000 among Polly L-lactic acid and a Polly D-lactic acid -- the melting point of polylactic acid stereo complex -- low -- \*\* -- it is in an inclination.

[0023] In addition, in this invention, weight average molecular weight is the value of the weight average molecular weight of the standard polymethylmethacrylate conversion by the gel-permeation-chromatography (GPC) measurement using hexafluoro isopropanol as a solvent.

[0024] In this invention, although especially the mixed weight ratio of Polly L-lactic acid and a Polly D-lactic acid is not limited, it is desirable that it is 90:10-10:90, it is more desirable that it is 75:25-25:75, and it is desirable that it is especially 60:40-40:60. \*\* which produces the inclination which will stop being able to form polylactic acid stereo complex easily by lifting of the melting point of the polylactic resin constituent obtained becoming small if the mixed weight ratio of Polly L-lactic acid and a Polly D-lactic acid exceeds less than 10 weight and 90 weight, respectively.

[0025] In this invention, a polylactic resin constituent forms polylactic acid stereo complex. Polylactic acid stereo complex is made high-melting, as the temperature requirement, 190 degrees C or more are desirable, and it is [ it is more desirable that it is 200 more degrees C or more and ] more desirable than Polly L-lactic acid or a Polly D-lactic acid that it is especially 210 degrees C or more.

[0026] Although Polly L-lactic acid is a polymer which makes L-lactic acid a main constituent in this invention and a Polly D-lactic acid is a polymer which makes D-lactic acid a main constituent In order to obtain the polylactic resin constituent which forms the polylactic acid stereo complex which has high-melting The one where the optical purity of each lactic-acid component of Polly L-lactic acid or a Polly D-lactic acid is higher is desirable. the inside of each total lactic-acid component, L bodies, or D object -- more than 80 mol % -- being contained -- desirable -- further -- more than 90 mol % -- being contained -- desirable -- more than 95 mol % -- especially the thing included is desirable.

[0027] In this invention, copolymerization components other than each main constituent may be included in the range which does not spoil the object of this invention.

[0028] As other copolymerization component units, a multiple-valued carboxylic acid, polyhydric alcohol, hydroxycarboxylic acid, lactone, etc. are mentioned, for example. Specifically Oxalic acid, a malonic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, an azelaic acid, A sebacic acid, a dodecane dione acid, a fumaric acid, cyclohexane dicarboxylic acid, A terephthalic acid, isophthalic acid, a phthalic acid, 2, 6-naphthalene dicarboxylic acid, Multiple-valued carboxylic acids, such as 5-sodium sulfoisophtharate and 5-tetrabutylphosphoniumsulfoisophthalic acid Ethylene glycol, propylene glycol, butanediol, heptane diol, Hexandiol, octanediol, nonane diol, the Deccan diol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, neopentyl glycol, a glycerol, Trimethylol propane, pentaerythritol, bisphenol A, The aromatic series polyhydric alcohol which carried out the addition reaction of the ethylene oxide to the bisphenol, A diethylene glycol, triethylene glycol, a polyethylene glycol, Polyhydric alcohol, such as a polypropylene glycol and a polytetramethylene glycol A glycolic acid, 3-hydroxybutyric acid, 4-hydroxybutyrate, a 4-hydroxy valeric acid, Hydroxycarboxylic acid, such as a 6-hydroxy caproic acid and a hydroxybenzoic acid And glycolide, epsilon-caprolactone glycolide, epsilon-caprolactone, Beta propiolactone, delta-butyrolactone, beta-, or gamma-butyrolactone, Lactone, such as PIBARO lactone and delta-valerolactone, is mentioned, besides it, D-lactic acid may be included in Polly L-lactic acid, and L-lactic acid may be included in the Polly D-lactic acid.

[0029] In this invention, especially as an approach of manufacturing Polly L-lactic acid or a Polly D-lactic acid, it is not limited but the manufacture approach of common polylactic acid can be used. L-lactide or D-lactide which is an annular dimer is made to specifically generate once by using L-lactic acid or D-lactic acid as a raw material, the direct polymerization method of the single step which performs direct dehydration condensation in a solvent etc. is learned after that in two steps of the lactide methods for performing ring opening polymerization, and the raw material concerned, and which process may be used.

[0030] Moreover, polymerization time amount can be shortened by using a catalyst for a polymerization reaction. As a catalyst, metals, such as tin, zinc, lead, titanium, a bismuth, a zirconium, germanium, antimony, and aluminum, and the derivative of those are mentioned, for example.

[0031] As a derivative, a metal alkoxide, carboxylate, a carbonate, an oxide, and a halogenide are desirable. Specifically, chlorination tin, tin octylate, a zinc chloride, zinc acetate, a lead oxide, lead carbonate, a titanium chloride, alkoxy titanium, a germanium dioxide, a zirconium dioxide, etc. are mentioned. Also in these, a tin compound is desirable and especially tin octylate is more desirable.

[0032] Although especially the addition of a catalyst is not limited, its 0.001 - 2 weight section is desirable to the raw material (L-lactic acid, D-lactic-acid, L-lactide, or D-lactide) 100 weight section to be used, and its 0.001 - 1 weight section is more desirable especially. If the compaction effectiveness of polymerization time amount falls under in the 0.001 weight section and the amount of catalysts exceeds 2 weight sections, it will become the inclination for the polymer which has sufficient weight average molecular weight to form the polylactic acid stereo complex which has good machine physical properties to be hard to be obtained.

[0033] The polylactic resin constituent of this invention is manufactured by carrying out melting mixing of Polly L-lactic acid and the Polly D-lactic acid. Although especially the approach of melting mixing is not limited, after carrying out melting of either the approach of carrying out melting mixing, for example after carrying out the dryblend of Polly L-lactic acid and the Polly D-lactic acid beforehand, Polly L-lactic acid or a Polly D-lactic acid, the approach of remaining, while in addition mixing etc. is mentioned.

[0034] although especially a mixed container is not what is limited in case the polylactic resin constituent of this invention is manufactured - a mixing vessel mold mixer, a mixer mold mixer, and a column - a type mixer, an extruder mold mixer, etc. - it can use - inside - an extruder mold mixer - desirable - more - desirable - the extruder mold mixer of a monopodium or two shafts - the extruder mold mixer of two shafts is used especially preferably. Moreover, it can be used for two or more sorts of said mixed container, combining.

[0035] Although especially the temperature at the time of manufacturing the polylactic resin constituent of this invention is not limited, it is desirable that it is in the range of 150 degrees C or more and 270 degrees C or less, and it is more desirable that it is in the range of 180 degrees C or more and 250 degrees C or less especially. In addition, although it is desirable to carry out melting above each melting point in order to carry out melting of Polly L-lactic acid and the Polly D-lactic acid, it is desirable to lower temperature to extent in which melting mixture does not solidify as much as possible, and to perform melting mixing in that a decomposition reaction is controlled.

[0036] Although especially the pressure at the time of manufacturing the polylactic resin constituent of this invention is not limited and can be applied also on condition that any of ordinary pressure and reduced pressure, it is desirable to carry out on reduced pressure conditions in that the monomer which carries out decomposition generation can be removed during melting mixing.

[0037] In the polylactic resin constituent of this invention, one sort, such as a coloring agent containing an additive, for example, an ultraviolet ray absorbent, a thermostabilizer, lubricant, a \*\* form agent, a usual color, and a usual pigment, or two sorts or more can be added in the range which does not spoil the object of this invention.

[0038] The polylactic resin constituent obtained from the polylactic resin constituent of this invention and the manufacture approach of this invention can be widely used as mold goods. Mold goods are a film, a sheet, fiber and cloth, a nonwoven fabric, an injection-molded product, an extrusion-molding article, vacuum pressure sky mold goods, a blow molding article, complex with other ingredients, etc., and it is useful as an application of the materials for agriculture, the materials for horticulture, the materials for fishings, engineering works and structural materials, stationery, medical supplies, or others.

[0039]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. Here, number of copies in an example shows the weight section.

(1) It is the value of the weight average molecular weight of the standard polymethylmethacrylate conversion measured with gel permeation chromatography (GPC) as the weight-average-molecular-weight above-mentioned was carried out. GPC measurement uses the WATERS differential refractometer WATERS410 for a detector, uses MODEL510 high performance chromatography for a pump, and is ShodexGPC to a column. HFIP-806M and Shodex GPC HFIP-LG was performed using the thing linked to a serial. The Measuring condition was made into rate-of-flow 0.5 mL/min, used hexafluoro isopropanol for the solvent and carried out 0.1mL impregnation of the solution of sample concentration 1 mg/mL.

(2) It is the value measured with the melting point differential scanning calorimeter (DSC), and a Measuring condition is a part for 10mg [ of samples ], nitrogen-gas-atmosphere mind Shimonaka, and programming-rate/of 20 degrees C. Formation of polylactic acid stereo complex was judged by high-melting-ization. Moreover, the amount of formation of polylactic acid stereo complex was judged with the magnitude of crystal fusion enthalpy. That is, it was made high-melting, and when crystal fusion enthalpy was 10J/g - 20 J/g (the melting point peak of this range is set to MP), there were many amounts of formation of polylactic acid stereo complex, and when it was 20 more or more (the melting point peak of this range is set to LP) J/g, it was judged that there were especially many amounts of formation of polylactic acid stereo complex.

[0040] On the other hand, it was judged that the amount of formation of polylactic acid stereo complex had little it if crystal fusion enthalpy is the peak (the melting point peak of this range is set to SP) of 5 or less J/g, and polylactic acid stereo complex was not substantially formed even if it makes it high-melting.

(3) It judged by whether press forming of the moldability polylactic resin constituent is carried out for 3 minutes at 250 degrees C, and the film whose thickness is about 0.05mm is obtained. That is, when obtained as a film of one sheet, it considered as O, and when a film was not obtained but only a fine fragment was obtained, it considered as x.

[0041] [Example 1 of reference] Polly L-lactic acid (A-1) L-lactide After dissolving in the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind in the reaction container which churning equipment attached and dissolving the 50 sections in homogeneity at 120 degrees C, temperature is made into 140 degrees C, and it is tin octylate. The polymerization reaction was carried out for 1 hour, after adding the 0.05 sections. Dissolved the reactant in chloroform after polymerization reaction termination, and it was made to precipitate, agitating in a methanol (the amount of 10 times of chloroform), the monomer was removed thoroughly, and Polly L-lactic acid (A-1) was obtained.

(A-2 to A-3) Except having set up the amount and polymerization reaction time amount of tin octylate, as shown in a table 1, it carried out like (A-1) and Polly L-lactic acid (A-2 to A-3) was obtained.

[0042] Except having set up the amount and polymerization reaction time amount of \*\* for D-lactides, and tin octylate instead of the [example 2 of reference] Polly D-lactic-acid (B-1 to B-3) L-lactide, as shown in a table 1, it carried out like (A-1) and the Polly D-lactic acid (B-1 to B-3) was obtained.

[0043] About the polymer obtained, respectively, the result of GPC measurement and DSC measurement is shown in a table 1.

[0044]

[A table 1]

(表1)

		ポリ-L-乳酸			ポリ-D-乳酸		
		A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3
オクチル酸当量	部	0.05	0.05	0.10	0.10	0.05	0.05
反応反応時間	h	1.0	1.5	2.0	0.5	1.4	1.8
重量平均分子量	$\times 10^{-4}$	10	20	16	4	16	39
融点	℃	168	173	171	164	170	176

After carrying out dryblend beforehand in the combination which shows the polymer shown in the [examples 1-4] table 1 in a table 2, respectively, melting mixing was carried out at 250 degrees C using 1 shaft extruder.

[0045] After dissolving in the bottom of nitrogen-gas-atmosphere mind in the reaction container which churning equipment attached and dissolving the [example 5] polymer A-2 in homogeneity at 250 degrees C, the polymer B-1 was added, and it agitated for 15 minutes, and agitated at 100 degrees C after that for 10 minutes.

It used in the combination which shows the polymer shown in the [examples 1-2 of comparison] table 1 in a table 2, respectively.

After dissolving each polymer by the concentration of 1g/100mL as a mixed approach, using chloroform as a solvent, it mixed and agitated for 15 minutes. Mixed liquor was left in the room temperature for 12 hours, the solvent was volatilized, and it was made to dry with a vacuum dryer further for 12 hours.

After carrying out dryblend beforehand in the combination which shows the polymer shown in the [examples 3-4 of comparison] table 1 in a table 2, respectively, melting mixing was carried out at 250 degrees C using 1 shaft extruder.

[0046] About the polylactic resin constituent obtained, respectively, the result of GPC measurement, DSC measurement, and a moldability is shown in a table 2.

[0047]

[A table 2]

配合条件	重合力法 <sup>*1</sup>	実例1		実例2		実例3		実例4		実例5		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
		溶媒1	溶媒2	溶媒1	溶媒2	溶媒1	溶媒2	溶媒1	溶媒2	溶媒1	溶媒2	溶媒1	溶媒2	溶媒1	溶媒2	溶媒1	溶媒2	溶媒1	溶媒2
重合条件		A-1/B-1	A-1/B-2	A-1/B-2	A-1/B-2	A-1/B-2	A-1/B-2	A-2/B-1	A-2/B-1	A-2/B-1	A-2/B-1	A-1/B-2	A-1/B-2	A-2/B-1	A-2/B-1	A-3/B-2	A-3/B-2	A-2/B-2	A-2/B-2
重合平均分子量	$\times 10^{-4}$	10/4	10/16	10/16	10/38	10/38	10/38	20/4	20/4	20/4	20/4	10/16	10/16	20/4	20/4	10/16	10/16	20/15	20/15
分子重量 <sup>*2</sup>	$\times 10^{-4}$	6	6	6	28	28	28	16	16	16	16	6	6	16	16	0	0	4	4
分子重量比 <sup>*3</sup>		2.5	1.6	1.6	3.9	3.9	3.9	5.0	5.0	5.0	5.0	1.6	1.6	5.0	5.0	1.0	1.0	1.28	1.28
重合温度	°C	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
重合時間	分	226	224	224	215	215	215	227	227	227	227	168	168	168	168	168	168	168	168
重合圧力	MPa																		
重合速度	SP/s		168	168	172	172	172					225	225	225	225	223	223	224	224
重合平均分子量	$\times 10^{-4}$	6	12	12	23	23	23	11	11	11	11	13	13	12	12	15	15	17	17
成形性 <sup>*7</sup>		x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

\*1: 溶媒1:ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を同時に溶解混合した。

溶媒2:ポリ-L-乳酸を溶解した際、ポリ-D-乳酸を加えて溶解混合した。

溶媒: 溶液混合した。

\*2:  $Mw(A) - Mw(B)$

\*3:  $Mw(A) / Mw(B)$  または  $Mw(B) / Mw(A)$  のいずれか大きい値

\*4: LPは、ポリマー融点ピークの内、結晶融点エンタルピーが20J/g以上の融点ピーク

\*5: MPは、ポリマー融点ピークの内、結晶融点エンタルピーが10~20J/gの融点ピーク

\*6: SPは、ポリマー融点ピークの内、結晶融点エンタルピーが5J/g以下の融点ピーク

\*7: フィルムが得られる場合は○、フィルムが得られず破片のみ得られる場合は×

Examples 1-5 show that the peak 200 degrees C or more made high-melting is observed as an LP, and, as for the polylactic resin constituent of this invention, forms polylactic acid stereo complex easily.

[0048] On the other hand, as shown in the examples 1-2 of a comparison, by the approach by solution mixing, the peak made high-melting was observed as an SP, it is a request and most polylactic acid stereo complex was not formed.

[0049] The comparison of examples 1-5 and the examples 3-4 of a comparison shows forming the perfect polylactic acid stereo complex where gay polylactic acid does not exist when the ratio of each weight average molecular weight of the comparison of

examples 1-2 and an example 4 to the Polly L-lactic acid with which it turns out that polylactic acid stereo complex is easily formed when the difference of each weight average molecular weight of Polly L-lactic acid and a Polly D-lactic acid is 50,000 or more, and a Polly D-lactic acid is three or more.

[0050] From the comparison of an example 1 and examples 2-4, when the weight average molecular weight of a polylactic resin constituent is 100,000 or more shows that a moldability is good.

[0051] From the comparison of an example 3 and an example 4, when one [ at least ] weight average molecular weight is 350,000 or less among Polly L-lactic acid and a Polly D-lactic acid shows forming perfect polylactic acid stereo complex in high-melting.

[0052] As shown in examples 4-5, also in which melting mixing approach, it turns out that polylactic acid stereo complex is formed.

[0053] Examples 2-5 show that mold goods with a good moldability are obtained from the polylactic resin constituent of this invention.

[0054]

[Effect of the Invention] the polylactic resin constituent which comes to carry out melting mixing of Polly L-lactic acid and the Polly D-lactic acid according to this invention -- it is -- the relation between the weight average molecular weight  $M_w$  of Polly L-lactic acid (A), and the weight average molecular weight  $M_w$  of a Polly D-lactic acid (B) --  $|M_w(A) - M_w(B)| \geq$  -- the polylactic resin constituent which forms the polylactic acid stereo complex which has high-melting effectively with the polylactic resin constituent which fulfills the conditions of 50,000 can be obtained. Moreover, this polylactic resin constituent can be efficiently manufactured by melting mixing, and mold goods with a still better moldability can be offered.

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-096285

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C08L 67/04

C08J 3/20

C08J 5/00

(21)Application number : 2001-295915

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : KUMAZAWA SADANORI

OOME HIROKAZU

KUMAKI JIRO

**(54) POLYLACTIC ACID RESIN COMPOSITION, PRODUCTION METHOD THEREOF AND MOLDED ARTICLE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a polylactic acid resin composition forming a polylactic acid stereo complex having a high melting point, an efficient production method thereof and a molded article having good moldability.

**SOLUTION:** The polylactic acid resin composition is obtained by melting and mixing poly-L-lactic acid and poly-D-lactic acid, wherein a relationship between weight-average molecular weight Mw of poly-L-lactic acid and weight-average molecular weight Mw of poly-D-lactic acid satisfies the conditions:  $|Mw(A) - Mw(B)| \geq 50,000$ .

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96285

(P2003-96285A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 67/04		C 0 8 L 67/04	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	CFD	C 0 8 J 3/20	CFD Z 4 F 0 7 1
5/00		5/00	4 J 0 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-295915(P2001-295915)

(22) 出願日 平成13年9月27日 (2001.9.27)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 熊澤 貞紀

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 大目 裕千

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

(72) 発明者 熊木 治郎

愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東

レ株式会社名古屋事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸樹脂組成物、その製造方法および成形品

(57) 【要約】

【課題】 高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するポリ乳酸樹脂組成物、その効率的な製造方法および成形性の良好な成形品の提供。

【解決手段】 ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を熔融混合してなり、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量Mw

(A) およびポリ-D-乳酸の重量平均分子量Mw

(B) の関係が、 $|Mw(A) - Mw(B)| \geq 5万$  の条件を満たすことを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を溶解混合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、前記ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (A) と前記ポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (B) との関係が、 $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 5$  万の条件を満たすことを特徴とするポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 2】 前記ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (A) と前記ポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w$  (B) について、 $M_w(A)/M_w(B)$  または  $M_w(B)/M_w(A)$  のいずれか大きい値が 3 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 3】 ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量が 10 万以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 4】 前記ポリ-L-乳酸と前記ポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が 35 万以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物。

【請求項 5】 前記ポリ-L-乳酸と前記ポリ-D-乳酸とを予めドライブレンドした後に溶解混合することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 前記ポリ-L-乳酸または前記ポリ-D-乳酸のいずれか一方を溶解させた後に、残る一方を加えて混合することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のポリ乳酸樹脂組成物を成形してなる成形品。

【請求項 8】 請求項 5 または 6 に記載の製造方法から得られるポリ乳酸樹脂組成物を成形してなる成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高融点を有するポリ乳酸樹脂組成物、その効率的な製造方法および前記ポリ乳酸樹脂組成物からなる成形性の良好な成形品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、地球環境保全の見地から、土中、水中に存在する微生物の作用により自然環境下で分解される生分解性ポリマーが注目され、様々な生分解性ポリマーが開発されている。これらのうち溶解成形が可能な生分解性ポリマーとして、例えばポリヒドロキシブチレートやポリカプロラクトン、コハク酸やアジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸成分とエチレングリコールやブタンジオールなどのグリコール成分とからなる脂肪族ポリエステル、およびポリ乳酸などが知られている。

【0003】 これらのなかでも特にポリ乳酸は、比較的成本が安く、融点もおよそ 170℃ とすぐれた耐熱性

を有していることから、溶解成形可能な生分解性ポリマーとして期待されている。また、最近ではモノマーである乳酸が微生物を利用した発酵法により安価に製造されるようになり、より一層低コストでポリ乳酸を生産できるようになってきたため、生分解性ポリマーとしてだけでなく、汎用ポリマーとしての利用も検討されるようになってきた。

【0004】 さらに、ポリ-L-乳酸（以下 PLLA と称する）とポリ-D-乳酸（以下 PDLA と称する）を溶液状態で混合することにより、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られることが知られており、これらについては特開昭 63-241024 号公報および *Macromolecules*, 24, 5651 (1991) などに記載されている。そして、ポリ乳酸ステレオコンプレックスは、高融点および高結晶性を示し、繊維やフィルム、樹脂成形品として有用な成形品を与えることが知られている。

【0005】 ポリ乳酸ステレオコンプレックスを成形品として用いる際には、成形品としての実用的な強度を達成するために、できる限り高分子量のポリ乳酸ステレオコンプレックスを用いることが好ましい。

【0006】 しかし、上記 *Macromolecules*, 24, 5651 (1991) には、溶液状態でポリ乳酸ステレオコンプレックス作製方法において、PLLA と PDLA のそれぞれの分子量が高分子量、特に 10 万以上の高分子量ポリ乳酸の組み合わせからは、ポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られにくいことが記載されている。すなわち、PLLA および PDLA のいずれもが高分子量である組み合わせからポリ乳酸ステレオコンプレックスを得るために、溶液状態で混合する際には、混合溶液を長期間にわたって保持する必要があり、さらに溶剤を揮発させる行程も必要となるため、生産性に問題があるばかりか、製造工程が煩雑になりコストアップにつながるという問題があった。

【0007】 また、上記特開昭 63-241024 号公報および上記 *Macromolecules*, 24, 5651 (1991) には、溶液混合によるポリ乳酸ステレオコンプレックス作製方法において、PLLA と PDLA のそれぞれの分子量が異なる組み合わせからポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られることが記載されている。

【0008】 さらに、上記 *Macromolecules*, 24, 5651 (1991) には、PLLA と PDLA との組み合わせとして、いずれか一方が高分子量であり、もう一方が低分子量である組み合わせからはポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られやすく、特に PLLA と PDLA の分子量の比が 4.5 以上の組み合わせからは完全なポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られ、PLLA または PDLA がそれぞれ単独の結晶として残存するものがないことが記載されている。

【0009】しかし、分子量の比が13以下の組み合わせからは、ポリ乳酸ステレオコンプレックスは得られるものの、一部はPLLAまたはPDLAがそれぞれ単独の結晶として残存するため、完全な高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを得るまでには至っていない。

【0010】また、上述した従来技術の方法においては、いずれも溶液状態での混合であるため、混合後に溶剤を揮発させる必要があり、製造工程が煩雑になりコストアップにつながるという問題もあった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものであり、その目的とするところは、高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するポリ乳酸樹脂組成物、その効率的な製造方法および前記ポリ乳酸樹脂組成物からなる成形性の良好な成形品を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを熔融混合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ とポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ の関係が、特定の条件を満たすポリ乳酸樹脂組成物が高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを容易に形成することを見出し、本発明に至ったものである。

【0013】すなわち、本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを熔融混合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、前記ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ と前記ポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ との関係が、 $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 5$ 万の条件を満たすことを特徴とする。

【0014】なお、本発明のポリ乳酸樹脂組成物においては、前記ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ と前記ポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ について、 $M_w(A)/M_w(B)$ または $M_w(B)/M_w(A)$ のいずれか大きい値が3以上であること、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量が10万以上であること、および前記ポリ-L-乳酸前記とポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が35万以下であることが、いずれも好ましい条件として挙げられる。

【0015】また、本発明のポリ乳酸樹脂組成物の製造方法は、前記ポリ-L-乳酸と前記ポリ-D-乳酸とを予めドライブレンドした後に熔融混合するか、あるいは前記ポリ-L-乳酸または前記ポリ-D-乳酸のいずれか一方を熔融させた後に、残る一方を加えて混合することを特徴とする。

【0016】さらに、本発明の成形品は、上記のポリ乳酸樹脂組成物あるいは上記の製造方法から得られるポリ

乳酸樹脂組成物を成形してなることを特徴とする。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】本発明のポリ乳酸樹脂組成物とは、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを熔融混合してなるポリ乳酸樹脂組成物である。

【0019】本発明において、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ とポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ の関係が、 $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 5$ 万の条件を満たすものであることが好ましく、特に $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 10$ 万の条件を満たすものであることが特に好ましい。 $|M_w(A) - M_w(B)| < 5$ 万の条件であると、高融点のポリ乳酸ステレオコンプレックスが形成されにくくなるため好ましくない。

【0020】本発明において、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ とポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ について、 $M_w(A)/M_w(B)$ または $M_w(B)/M_w(A)$ のいずれか大きい値が3以上であることが好ましく、さらには4以上であることがより好ましい。 $M_w(A)/M_w(B)$ または $M_w(B)/M_w(A)$ のいずれか大きい値が3未満であると、高分子量かつ高融点のポリ乳酸ステレオコンプレックスが形成されにくくなる傾向を生じる。

【0021】本発明において、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、10万以上であることが、良好な機械物性を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスが得られるという点で好ましい。特に、10万以上120万以下であることが成形性および機械物性の点でより好ましい。

【0022】本発明においては、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が35万以下であることが好ましく、さらに30万以下であることがより好ましい。ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が35万を越えるとポリ乳酸ステレオコンプレックスの融点が低くなる傾向にある。

【0023】なお、本発明において、重量平均分子量とは、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定による標準ポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量の値である。

【0024】本発明において、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の混合重量比は、特に限定されるものではないが、90:10~10:90であることが好ましく、75:25~25:75であることがより好ましく、60:40~40:60であることが特に好ましい。ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸の混合重量比がそれぞれ10重量未満、90重量を越えると、得られるポリ乳酸樹脂組成物の融点の上昇が小さくなり、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成しにくくなる傾向を生じる。

【0025】本発明において、ポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成する。ポリ乳酸ステレオコンプレックスとは、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸よりも高融点化したものであり、その温度範囲としては190℃以上が好ましく、さらに200℃以上であることがより好ましく、210℃以上であることが特に好ましい。

【0026】本発明において、ポリ-L-乳酸とは、L-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであり、ポリ-D-乳酸とは、D-乳酸を主たる構成成分とするポリマーであるが、高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するポリ乳酸樹脂組成物を得るためには、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸のそれぞれの乳酸成分の光学純度が高い方が好ましく、それぞれの総乳酸成分の内、L体またはD体が80モル%以上含まれることが好ましく、さらには90モル%以上含まれることが好ましく、95モル%以上含まれることが特に好ましい。

【0027】本発明において、本発明の目的を損なわない範囲で、それぞれの主たる構成成分以外の共重合成分を含んでいてもよい。

【0028】他の共重合成分単位としては、例えば、多価カルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸およびラクトンなどが挙げられ、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、フマル酸、シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-テトラブチルホスホニウムスルホイソフタル酸などの多価カルボン酸類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールA、ビスフェノールにエチレンオキシドを付加反応させた芳香族多価アルコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの多価アルコール類、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸類、およびグリコリド、ε-カプロラクトングリコリド、ε-カプロラクトン、β-プロピオラクトン、δ-プロピラクトン、β-またはγ-ブチロラクトン、ピバロラクトン、δ-バレロラクトンなどのラクトン類などが挙げられ、それ以外にも、ポリ-L-乳酸には、D-乳酸を含んでいてもよく、ポリ-D-乳酸には、L-乳酸を含んでいてもよい。

【0029】本発明において、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸を製造する方法としては、特に限定されず、一般のポリ乳酸の製造方法を利用することができる。具体的には、L-乳酸またはD-乳酸を原料として、一旦、環状2量体であるL-ラクチドまたはD-ラクチドを生成せしめ、その後、開環重合を行う2段階のラクチド法と、当該原料を溶媒中で直接脱水縮合を行う一段階の直接重合法などが知られており、いずれの製法を利用してよい。

【0030】また、重合反応に触媒を用いることにより、重合時間を短縮することができる。触媒としては、例えば、錫、亜鉛、鉛、チタン、ビスマス、ジルコニウム、ゲルマニウム、アンチモン、アルミニウムなどの金属およびその誘導体が挙げられる。

【0031】誘導体としては、金属アルコキシド、カルボン酸塩、炭酸塩、酸化物、ハロゲン化物が好ましい。具体的には、塩化錫、オクチル酸錫、塩化亜鉛、酢酸亜鉛、酸化鉛、炭酸鉛、塩化チタン、アルコキシチタン、酸化ゲルマニウムおよび酸化ジルコニウムなどが挙げられる。これらの中でも、錫化合物が好ましく、特にオクチル酸錫がより好ましい。

【0032】触媒の添加量は、特に限定されるものではないが、使用する原料（L-乳酸、D-乳酸、L-ラクチドまたはD-ラクチド等）100重量部に対して0.001~2重量部が好ましく、とくに0.001~1重量部がより好ましい。触媒量が0.001重量部未満では重合時間の短縮効果が低下し、2重量部を越えると良好な機械物性を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するのに十分な重量平均分子量を有するポリマーが得られにくい傾向となる。

【0033】本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを熔融混合することにより製造される。熔融混合の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸とを予めドライブレンドした後に熔融混合する方法、ポリ-L-乳酸またはポリ-D-乳酸のいずれか一方を熔融させた後、残る一方を加えて混合する方法などが挙げられる。

【0034】本発明のポリ乳酸樹脂組成物を製造する際には、混合容器は特に限定されるものではないが、攪拌槽型混合器、ミキサー型混合器、塔型混合器および押出機型混合器などを用いることができ、中でも押出機型混合器が好ましく、より好ましくは単軸または二軸の押出機型混合器、特に好ましくは二軸の押出機型混合器が用いられる。また、前記混合容器は、2種以上組み合わせて使用することができる。

【0035】本発明のポリ乳酸樹脂組成物を製造する際の温度は、特に限定されるものではないが、150℃以上、270℃以下の範囲にあることが好ましく、特に180℃以上、250℃以下の範囲にあることがより好ま

しい。なお、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸を溶解させるために、それぞれの融点以上で溶解させることが好ましいが、分解反応を抑制するという点で、溶解混合物が固まらない程度にできる限り温度を下げて溶解混合を行うことが好ましい。

【0036】本発明のポリ乳酸樹脂組成物を製造する際の圧力は、特に限定されるものではなく、常圧および減圧のいずれの条件でも適用できるが、溶解混合中に分解生成するモノマーを取り除くことができるという点では、減圧条件で行うことが好ましい。

【0037】本発明のポリ乳酸樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、通常の添加剤、例えば紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、離形剤、染料および顔料を含む着色剤などの1種または2種以上を添加することができる。

【0038】本発明のポリ乳酸樹脂組成物および本発明の製造方法から得られるポリ乳酸樹脂組成物は、成形品として広く用いることができる。成形品とは、フィルム、シート、繊維・布、不織布、射出成形品、押出し成形品、真空圧空成形品、ブロー成形品、および他の材料との複合体などであり、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品またはその他の用途として有用である。

#### 【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ここで、実施例中の部数は、重量部を示す。

#### (1) 重量平均分子量

前述したようにゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した標準ポリメチルメタクリレート換算の重量平均分子量の値である。GPC測定は、検出器にWATERS社示差屈折計WATERS 410を用い、ポンプにMODEL 510高速液体クロマトグラフィーを用い、カラムにShodex GPC HFIP-806MとShodex GPC HFIP-LGを直列に接続したものをを用いて行った。測定条件は、流速0.5 mL/minとし、溶媒にヘキサフルオロイソプロパノールを用い、試料濃度1 mg/mLの溶液を0.1 mL注入した。

#### (2) 融点

示差走査型熱量計(DSC)により測定した値であり、測定条件は、試料10 mg、窒素雰囲気下中、昇温速度20°C/分である。ポリ乳酸ステレオコンプレックスの

形成は、高融点化により判断した。また、結晶融解エンタルピーの大きさにより、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成量を判断した。すなわち、高融点化し、かつ結晶融解エンタルピーが10 J/g~20 J/g(この範囲の融点ピークをMPとする)であれば、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成量が多く、さらに20 J/g以上(この範囲の融点ピークをLPとする)であれば、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成量が特に多いと判断した。

【0040】一方、高融点化しても、それが結晶融解エンタルピーが5 J/g以下のピーク(この範囲の融点ピークをSPとする)であれば、ポリ乳酸ステレオコンプレックスの形成量は少なく、実質的にポリ乳酸ステレオコンプレックスは形成されていないと判断した。

#### (3) 成形性

ポリ乳酸樹脂組成物を250°Cで3分間プレス成形して、厚さが約0.05 mmのフィルムが得られるかどうかで判断した。すなわち、一枚のフィルムとして得られる場合は○とし、フィルムが得られず細かい破片のみ得られる場合は×とした。

#### 【0041】[参考例1] ポリ-L-乳酸

(A-1) L-ラクチド 50部を攪拌装置のついた反応容器中で、窒素雰囲気下、120°Cで均一に溶解させた後、温度を140°Cにし、オクチル酸錫 0.05部を加えた後、1時間重合反応させた。重合反応終了後、反応物をクロロホルムに溶解させ、メタノール(クロロホルムの10倍量)中で攪拌しながら沈殿させ、モノマーを完全に除去して、ポリ-L-乳酸(A-1)を得た。

(A-2~A-3) オクチル酸錫の量および重合反応時間を表1に示すように設定した以外は、(A-1)と同様にして行い、ポリ-L-乳酸(A-2~A-3)を得た。

#### 【0042】[参考例2] ポリ-D-乳酸

(B-1~B-3) L-ラクチドの代わりにD-ラクチド用い、オクチル酸錫の量および重合反応時間を表1に示すように設定した以外は(A-1)と同様にして行い、ポリ-D-乳酸(B-1~B-3)を得た。

【0043】それぞれ得られたポリマーについて、GPC測定およびDSC測定の結果を表1に示す。

#### 【0044】

#### 【表1】

		ポリ-L-乳酸			ポリ-D-乳酸		
		A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3
オクチル酸錫	部	0.05	0.05	0.10	0.10	0.05	0.05
重合反応時間	h	1.0	1.5	2.0	0.5	1.4	1.8
重量平均分子量	$\times 10^{-4}$	10	20	16	4	16	39
融点	°C	168	173	171	164	170	176

【実施例1~4】表1に示すポリマーをそれぞれ表2に示す組み合わせで、予めドライブレンドした後、1軸押

出機を用いて、250°Cで溶解混合した。

【0045】[実施例5] ポリマA-2を攪拌装置のつ

いた反応容器中で、窒素雰囲気下、250℃で均一に溶解させた後、ポリマB-1を加えて15分攪拌し、その後、100℃で10分攪拌した。

【比較例1～2】表1に示すポリマーをそれぞれ表2に示す組み合わせで用いた。混合方法としては、溶媒としてクロロホルムを用い、それぞれのポリマーを1g/100mLの濃度で溶解させた後、混合して15分攪拌した。混合液を室温に12時間放置して溶媒を揮発させ、さらに真空乾燥機で12時間乾燥させた。

【比較例3～4】表1に示すポリマーをそれぞれ表2に示す組み合わせで、予めドライブレンドした後、1軸押出機を用いて、250℃で熔融混合した。

【0046】それぞれ得られたポリ乳酸樹脂組成物について、GPC測定、DSC測定および成形性の結果を表2に示す。

【0047】

【表2】

混合条件	混合方法 <sup>1)</sup>	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		比較例1		比較例2		比較例3		比較例4	
		ポリマA <sup>2)</sup>	ポリマB <sup>3)</sup>	ポリマA <sup>2)</sup>	ポリマB <sup>3)</sup>	ポリマA <sup>2)</sup>	ポリマB <sup>3)</sup>	ポリマA <sup>2)</sup>	ポリマB <sup>3)</sup>	ポリマA <sup>2)</sup>	ポリマB <sup>3)</sup>	ポリマA <sup>2)</sup>	ポリマB <sup>3)</sup>	ポリマA <sup>2)</sup>	ポリマB <sup>3)</sup>	ポリマA <sup>2)</sup>	ポリマB <sup>3)</sup>
混合液		A-1/B-1	A-1/B-2	A-1/B-1	A-1/B-2	A-1/B-1	A-1/B-2	A-1/B-1	A-1/B-2	A-1/B-1	A-1/B-2	A-1/B-1	A-1/B-2	A-1/B-1	A-1/B-2	A-1/B-1	A-1/B-2
重量平均分子量	$\times 10^{-4}$	10/4	10/18	10/4	10/18	10/4	10/18	10/4	10/18	10/4	10/18	10/4	10/18	10/4	10/18	10/4	10/18
分子重比 <sup>4)</sup>		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
分子重比 <sup>5)</sup>		2.5	1.6	2.5	1.6	2.5	1.6	2.5	1.6	2.5	1.6	2.5	1.6	2.5	1.6	2.5	1.6
混合重量比		50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	50/50
融点		225	224	224	224	218	218	227	227	226	226	226	226	223	223	224	224
融点 <sup>6)</sup>																	
重量平均分子量	$\times 10^{-4}$	6	12	6	12	6	12	6	12	6	12	6	12	6	12	6	12
成形性 <sup>7)</sup>		x	o	x	o	x	o	x	o	x	o	x	o	x	o	x	o

\*1: 溶媒1:ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸を同時に溶解させた。  
溶媒2:ポリ-L-乳酸を溶解させた後、ポリ-D-乳酸を加えて溶解させた。  
溶媒3:溶媒を蒸発させた。

\*2:  $M_w(A) - M_w(B)$

\*3:  $M_w(A) / M_w(B)$ または $M_w(B) / M_w(A)$ のいずれか大きい値

\*4: LPは、ポリマー融点ピークの内、融点融解エンタルピーが $200 J/g$ 以上の融点ピーク

\*5: MPは、ポリマー融点ピークの内、融点融解エンタルピーが $10 \sim 200 J/g$ の融点ピーク

\*6: SPは、ポリマー融点ピークの内、融点融解エンタルピーが $5 J/g$ 以下の融点ピーク

\*7: フィルムが得られる場合はO、フィルムが得られない場合はx

実施例1～5から、本発明のポリ乳酸樹脂組成物は、200℃以上の高融点化されたピークがLPとして観測されており、容易にポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成することがわかる。

【0048】一方、比較例1～2に示すように、溶液混合による方法では、高融点化されたピークはSPとして観測されたのみであり、ポリ乳酸ステレオコンプレックスは、ほとんど形成されなかった。

【0049】実施例1～5と比較例3～4の比較から、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のそれぞれの重量平均分子量の差が5万以上であることにより、容易にポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成することがわかる実施例1～2と実施例4の比較から、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のそれぞれの重量平均分子量の比が3以上であることにより、ホモポリ乳酸が存在しない完全なポリ

乳酸ステレオコンプレックスを形成することがわかる。

【0050】実施例1と実施例2～4の比較から、ポリ乳酸樹脂組成物の重量平均分子量が10万以上であることにより、成形性が良好であることがわかる。

【0051】実施例3と実施例4の比較から、ポリ-L-乳酸とポリ-D-乳酸のうち、少なくとも一方の重量平均分子量が35万以下であることにより、高融点で完全なポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成することがわかる。

【0052】実施例4～5に示すように、いずれの熔融混合方法においても、ポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成することがわかる。

【0053】実施例2～5から、本発明のポリ乳酸樹脂組成物から成形性の良好な成形品が得られることがわか

る。

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、ポリ-L-乳酸およびポリ-D-乳酸を熔融混合してなるポリ乳酸樹脂組成物であって、ポリ-L-乳酸の重量平均分子量 $M_w(A)$ およびポリ-D-乳酸の重量平均分子量 $M_w(B)$ の関係が、 $|M_w(A) - M_w(B)| \geq 5$ 万の条件を満たすポリ乳酸樹脂組成物により、効果的に高融点を有するポリ乳酸ステレオコンプレックスを形成するポリ乳酸樹脂組成物を得ることができる。また、このポリ乳酸樹脂組成物を熔融混合により効率的に製造することができ、さらには成形性の良好な成形品を提供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA47 FA01 FA03 FA17 FB06

FC06

4F071 AA43 AA81 AH01 AH03 AH04

AH19 BB05 BB06 BC01

4J002 CF191 CF192 GA00 GB01

GC00 GL00